



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 47 309 A 1**

⑥ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 77/02**  
C 08 J 3/28  
C 08 J 5/00

⑳ Aktenzeichen: 197 47 309.1  
㉔ Anmeldetag: 27. 10. 97  
㉕ Offenlegungstag: 29. 4. 99

**DE 197 47 309 A 1**

㉑ **Anmelder:**  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

㉒ **Erfinder:**  
Scholten, Heinz, Dr., 45721 Haltern, DE; Christoph,  
Wolfgang, 45768 Marl, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑥4 **Verwendung eines Polyamids 12 für selektives Laser-Sintern**

⑥7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigem Material, bei dem man als pulverförmiges Material ein Polyamid 12 mit folgenden Parametern:

Schmelztemperatur 185-189°C

Schmelzenthalpie 112 ÷ 17 J/g

Erstarrungstemperatur 138-143°C

verwendet. Das pulverförmige Polyamid 12 hat vorteilhaft eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 150 µm.

**DE 197 47 309 A 1**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigen Materialien, bei dem man ein Polyamid 12 (Polylaurinlactam; PA 12) mit bestimmten physikalischen Parametern als pulverförmiges Material verwendet.

Bei der Entwicklung von Maschinen und Apparaten spielt die Herstellung von Mustern, Modellen und Prototypen eine wichtige, die Entwicklungszeit mitbestimmende Rolle. Die Herstellung solcher Formteile ist jedoch ihrerseits zeitaufwendig und beeinflusst daher ebenfalls die Entwicklungszeit. In neuerer Zeit ist unter der Bezeichnung selektives Laser-Sintern (oder Rapid Prototyping) ein Verfahren bekanntgeworden, das eine schnelle und kostengünstige Fertigung solcher Formteile aus einem pulverförmigen Material, in der Regel einem Polymerpulver gestattet. Das Verfahren schließt an das Computer-unterstützte Entwerfen (CAD; computer-aided design) an, welches ein Schichtbild des gewünschten Formteil in digitalisierter Form liefert.

Zur Herstellung des Formteils wird das Polymerpulver in dünner Schicht auf einen absenkbaren Teller einer Sinterkammer aufgebracht, die auf eine Temperatur wenig unterhalb des Schmelzpunkts des Polymers erhitzt wurde. Die Schichtdicke wird so gewählt, daß nach dem folgenden Laser-Sintern eine Schmelzschicht entsteht. Der Laser sintert nach den Vorgaben des Rechners die Pulverteilchen zusammen. Danach wird der Teller um den Betrag der Schichtdicke, üblicherweise 0,2 bis 2 mm, abgesenkt. Mit dem Aufbringen einer neuen Pulverschicht wiederholt sich der Vorgang. Nach Ablauf der vorgewählten Anzahl von Zyklen entsprechend der vorgesehenen Zahl von Schichten ist ein Block entstanden, der äußerlich aus Pulver besteht. In seinem Inneren beherbergt er eine hochviskose Schmelze in der Form des gewünschten Formteils. Nicht aufgeschmolzene Bereiche, in denen das Pulver noch in fester Form vorliegt, stabilisieren die Form der Schmelze.

Danach wird der Block, bestehend aus Pulverhülle und Schmelze, langsam abgekühlt, und die Schmelze erstarrt bei Unterschreitung der Erstarrungstemperatur des Polymeren. Dabei ist es von Vorteil, wenn der Block so lange bei der Erstarrungstemperatur gehalten wird, bis die Phasenumwandlung abgeschlossen ist. Dies wird erreicht, indem im Temperaturbereich der Phasenumwandlung eine geringe Abkühlrate gewählt wird, so daß die freiwerdende Erstarrungswärme den Formkörper im Inneren des Blocks bis zum Abschluß der Phasenumwandlung exakt auf der Erstarrungstemperatur hält. Nach Abkühlen wird der Block aus der Sinterkammer genommen und der Formkörper vom ungesinterten Polymerpulver getrennt. Das Pulver kann wieder für den Prozeß eingesetzt werden.

Die Anforderungen an ein optimales Polymer für das Lasersintern sind:

- Möglichst hohe Differenz zwischen Schmelztemperatur und Erstarrungstemperatur. Da die Erstarrungstemperatur bei reinen Polymerpulvern durch die physikalischen Grunddaten festgelegt ist, bedeutet die Schmelzpunkterhöhung durch Bildung einer neuen Kristallmodifikation einen großen Vorteil. Je größer die Differenz, um so geringer ist der Schwund beim Erstarren und um so genauer trifft man die gewünschten Maße des Formkörpers. Eine Senkung der Erstarrungstemperatur durch Additive oder Comonomere geht in der Regel zu Lasten der mechanischen Endeigenschaften.
- Möglichst hohe Schmelzenthalpie. Dadurch wird verhindert, daß Pulverteilchen, die sich in Nachbarschaft zu vom Laserstrahl getroffenen Teilchen befinden, durch nicht zu verhindernde Wärmeleitung angeschmolzen werden und damit außerhalb des gewünschten Bereichs ein Sintern stattfindet.

Das am häufigsten eingesetzte pulverförmige Polymer ist Polyamid 11 (PA 11); andere verwendete Polymere sind Polyamid 6, Polyacetale, Polypropylen, Polyethylen und Ionomere. Auch Polycarbonate und Polystyrol sind bereits verwendet worden. Neben ihrer chemischen Natur sind auch physikalische Parameter mitbestimmend für die Eignung der Polymerpulver. In WO 95/11006 wird ein für das Laser-Sintern geeignetes Polymerpulver beschrieben, das bei der Bestimmung des Schmelzverhaltens durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) bei einer Scanning-Rate von 10–20°C/min keine Überlappung des Schmelzpeaks und des Erstarrungspeaks zeigt, einen ebenfalls durch DSC bestimmten Kristallinitätsgrad von 10 bis 90% aufweist, ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht  $M_n$  von 30.000 bis 500.000 hat und dessen Quotient  $M_w/M_n$  im Bereich von 1 bis 5 liegt. Nach WO 96/04335 wird dieses Pulver zusammen mit einem verstärkenden Pulver verwendet, dessen Schmelzpunkt erheblich höher liegt als der des Polymers, z. B. mit Glaspulver.

Es wurde nun gefunden, daß sich Formkörper durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigem Material vorteilhaft herstellen lassen, wenn man als pulverförmiges Material ein Polyamid 12 mit folgenden Parametern:

Schmelztemperatur: 185–189°C

Schmelzenthalpie: 112±17 J/g

Erstarrungstemperatur: 138–143°C verwendet.

Ein bevorzugtes Polyamid 12 weist die folgenden Parameter auf:

Schmelztemperatur: 186–188°C

Schmelzenthalpie: 100–125 J/g

Erstarrungstemperatur: 140–142°C.

Die verschiedenen Parameter wurden mittels DSC nach DIN 53 765, AN-SAA 0663 bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Perkin Elmer DSC 7 mit Stickstoff als Spülgas und einer Aufheizrate sowie Abkühlrate von jeweils 20 K/min durchgeführt. Der Temperaturmeßbereich betrug –30°C bis +210°C.

Die erfindungsgemäße Verwendung des speziellen PA 12-Pulvers für das Laser-Sintern ist mit Vorteilen verbunden, welche Pulver nach dem Stand der Technik nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen. Dies gilt Überraschenderweise auch für das übliche PA 12 sowie für das weithin als Pulver für selektives Laser-Sintern verwendete PA 11. Für diese Polyamide sowie für erfindungsgemäße PA 12-Typen wurden die folgenden, für das Laser-Sintern relevanten Daten gemessen:

Polyamid	Schmelztemperatur	Schmelzenthalpie	Erstarrungstemperatur
PA 12 <sup>1</sup>	187±1 °C	112±17 J/g	141±1 °C
PA 12 <sup>2</sup>	177±1 °C	71±11 J/g	141±1 °C
PA 12 <sup>3</sup>	176±1 °C	109±16 J/g	143±1 °C
PA 11 <sup>4</sup>	186±1 °C	87±13 J/g	157±1 °C

- 1 erfindungsgemäßes PA 12
- 2 VESTAMID<sup>(R)</sup> der Hüls AG (hydrolytisch polymerisiert)
- 3 ORGASOL<sup>(R)</sup> der Elf Atochem S.A. (lösungspolymerisiert)
- 4 RILSAN<sup>(R)</sup> der Elf Atochem S.A. (hydrolytisch polymerisiert)

Die Tabelle zeigt, daß das erfindungsgemäße PA 12 die günstigste Kombination aus (möglichst großer) Differenz von Schmelz- und Erstarrungstemperatur sowie (möglichst großer) Schmelzenthalpie zeigt. Daher kann die Temperatur in der Sinterkammer höher gehalten werden als bei den handelsüblichen Polyamiden. Im Ergebnis ist der Schwund beim Erstarren (Curl) niedriger und die Maßhaltigkeit der Formkörper höher als bei Verwendung dieser anderen Polyamide.

Formkörper aus dem erfindungsgemäß verwendeten Pulver haben eine so gute Oberfläche, daß sie für viele Zweck keiner Nachbehandlung bedürfen. Zudem ist die Maßhaltigkeit der Formkörper besser als die von Formkörpern aus anderen Polyamiden. Wegen des verhältnismäßig scharfen Schmelzpeaks kann die Temperatur in der Form unschwer kurz unterhalb der Schmelztemperatur gehalten werden. Man muß also nicht unnötig viel Energie über den Laser einbringen und braucht trotzdem nicht zu befürchten, daß Teilchen in den nicht vom Laserstrahl überstrichenen Zonen zusammenbacken. Das Pulver in diesen Zonen eignet sich aus diesem Grunde besser zur Wiederverwendung als Pulver aus üblichem PA 12 oder aus PA 11. Nach dem Schmelzen des erfindungsgemäß zu verwendenden PA 12-Pulvers ist das flüssige Produkt wegen des höheren Schmelzpunktes deutlich niedrigerviskos als eine Schmelze aus üblichem PA 12 mit einer Temperatur, die entsprechend über dessen Schmelztemperatur liegt. Die Formkörper weisen vergleichsweise wenige Poren auf, was sich dadurch bemerkbar macht, daß ihre Dichte nur wenig unter der Dichte konventionell (d. h. durch Spritzguß, Extrudieren usw.) hergestellten Formkörper liegt. Entsprechend hoch ist die Festigkeit der Formkörper. PA 12 besitzt eine sehr große Zähigkeit, so daß die Formkörper hoch belastbar sind. Weiterhin ist die Wasseraufnahme von PA 12 sehr gering, so daß die Formkörper nicht zum Quellen neigen, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen.

Das in dem Verfahren nach der Erfindung verwendete PA 12-Pulver ist an sich bekannt und wird zweckmäßig nach dem Verfahren der DE 29 06 647 B1 hergestellt. Dabei löst man PA 12 in Ethanol und läßt es unter bestimmten Bedingungen auskristallisieren, wodurch ein Pulver mit Teilchengrößen im µm-Bereich erhalten wird.

Hinsichtlich der übrigen Stoffparameter des PA 12 sowie der Verfahrensbedingungen des selektiven Laser-Sinterns weist das erfindungsgemäße Verfahren keine Besonderheiten auf. Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung bestimmen u. a. die Oberflächentoleranzen, die stets größer sind als der mittlere Teilchendurchmesser. Die PA 12-Pulver haben im allgemeinen mittlere Teilchengrößen von 50 bis 150 µm. Gegebenenfalls werden die Teilchen des wie zuvor beschrieben erhaltenen PA 12 durch Mahlen weiter zerkleinert und bedarfsgerecht klassiert.

Die Verfahrensparameter, wie Schichtdicke, Temperatur in der Form, Stärke der Laserstrahlung, Abstand der Schicht von der Strahlungsquelle, Bestrahlungszeit und Zyklusfrequenz, lassen sich für einen gegebenen Formkörper durch orientierende Versuche unschwer ermitteln.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigem Material, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als pulverförmiges Material ein Polyamid 12 mit folgenden Parametern:

Schmelztemperatur: 185–189°C  
Schmelzenthalpie: 112±17 J/g  
Erstarrungstemperatur: 138–143°C  
verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid 12 die folgenden Parameter:

Schmelztemperatur: 186–188°C  
Schmelzenthalpie: 100–125 J/g  
Erstarrungstemperatur: 140–142°C  
aufweist.

- Leerseite -